

**Структурні властивості полімерного нанокompозиту сульфід цинку з альгінатом**

А.М. Мешков, Т.О. Бересток, Л.Ф. Суходуб, А.С. Опанасюк

*Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна*

(Одержано 13.05.2015, опубліковано online 20.10.2015)

Методами растрової електронної мікроскопії, дифрактометрії та рентгено-флуоресцентної спектроскопії проведено порівняння структурних і субструктурних характеристик плівок чистого сульфід цинку та біополімеру на основі композиту ZnS з альгінатом. Плівки та наноструктури сульфід цинку були отримані шляхом хімічного осадження з водного розчину нітрату цинку, тіамочевини та альгінату натрію при температурі 90 °C та часі синтезу 30-120 хв.

Встановлено, що ріст конденсату відбувається шляхом формування наноточок сульфід цинку з подальшим зарощуванням проміжків між нанозернами частинками альгінату. В результаті розрахунку полюсної густини та орієнтаційного фактору було підтверджено існування аксіальної текстури [111] як у чистих плівках ZnS так і нанокompозитах. Показано, що значення сталої ґратки конденсатів чистого ZnS змінювалися в інтервалі  $a = 0,53266\text{--}0,54419$  нм, в той час як період ґратки шарів ZnS у складі полімерного нанокompозиту з альгінатом лежав у діапазоні  $a = 0,53490\text{--}0,56261$  нм та складним чином залежав від часу синтезу шарів.

Встановлено, що середній розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) плівок чистого ZnS у кристалографічному напрямі [111] слабо змінювався в усьому діапазоні дослідженого часу осадження ( $L_{(111)} = 14\text{--}29$  нм). Для ZnS в складі полімерного нанокompозиту розмір ОКР лежав в інтервалі  $L_{(111)} = 21\text{--}38$  нм, тобто в середньому він був більшим ніж у чистому ZnS.

**Ключові слова:** Плівка, Нанокompозит, ZnS, Альгінат, Дифрактометрія, Структура, Субструктура, Період решітки, Розмір областей когерентного розсіювання.

PACS numbers: 84.60.Jt, 73.61.Ga

**1. ВСТУП**

Біоматеріали на основі полімерних нанокompозитів привертають підвищену увагу дослідників у зв'язку з можливістю їх використання в медицині, косметології та електронній техніці. Біополімери, такі як хітозан, колаген, альгінат мають такі переваги над синтетичними полімерними нанокompозитами як доступність, низька вартість, нешкідливість для навколишнього природного середовища, тощо [1-4]. Дисперсійні наночастинки металів та напівпровідників введені в полімерну матрицю покращують основні властивості полімеру, такі як механічна міцність, стабільність, приводять до збільшення площі його поверхні.

Альгінат натрію (Alg) – природний біополімер, нетоксичний, біологічно сумісний та здатний до біологічної резорбції. Цей полісахарид являє собою сіль альгінової кислоти. З хімічної точки зору він складається із залишків  $\beta$ -D-маннуринової і  $\alpha$ -L-гулуринової кислот. Солі альгінової кислоти є хорошими ентеросорбентами, які зв'язують і виводять з організму радіонукліди та важкі метали, а також прискорюють процес загоєння ран. Крім того, альгінова кислота та її солі знижують рівень холестерину в крові. Сполуки з альгінатами при прямому контакті не викликають подразнення шкірних покривів і слизових оболонок та не мають алергенних властивостей, тому широко використовуються у медицині та косметології [5-6].

Наночастинки сульфід цинку привернули велику увагу дослідників у зв'язку з перспективами застосуванням в оптоелектроніці [7], каталізі та системах молекулярного розпізнавання [8], можливістю використання їх люмінесцентних та флуоресцентних властивостей [9, 10]. Варто зазначити, що матеріали на основі ZnS мають хорошу біосумісність, композити характери-

зується високою границею міцності, механічною твердістю і хімічною інертністю, що робить їх незамінними для розв'язання різного роду задач у досить жорстких умовах експлуатації [11]. Однак незважаючи на численні перспективи застосування напівпровідникових наноматеріалів залишається не з'ясованим вплив таких матеріалів на екологію та здоров'я людей.

Для отримання наночастинок, в тому числі і на основі багатокомпонентних напівпровідників, перспективним є метод хімічного осадження з водного розчину який відрізняється своєю простотою і економічністю [12-17]. Наразі цей метод стає найбільш поширеним способом виготовлення стабільних і біосумісних композитів [18], оскільки реалізує процес хімічного приєднання органічно-активної речовини до поверхні нанокристалу в процесі синтезу.

Композити на основі наночастинок сульфід цинку та альгінату натрію у наш час досліджені недостатньо, це обумовило мету та задачі дослідження, а саме, вивчення впливу часу проходження хімічної реакції на структурні та субструктурні характеристики отриманих конденсатів в порівнянні з чистими плівками ZnS. Важливість дослідження обумовлена тим фактом що для таких композитів характерною є висока адсорбційна здатність по відношенню до різноманітних мікроорганізмів [19].

**2. ДЕТАЛІ ЕКСПЕРИМЕНТУ**

Плівки та наноструктури сульфід цинку були отримані на попередньо очищених скляних підкладах шляхом хімічного осадження з водного розчину [20]. При цьому як прекурсор використовувалася суміш нітрату цинку та тіамочевини. Для підвищення рівня рН до вихідного розчину додавався аміак. Температура хімічного реактору при синтезі підтри-

мувалася на рівні 90 °С. Для утворення композиту сульфиду цинку з альгінатом до отриманої суміші додавався розчин альгінату натрію. З метою дослідження впливу часу синтезу на структурні характеристики отриманих конденсатів тривалість їх осадження варіювалася в інтервалі від 30 до 120 хв.

Мікроелементний склад зразків визначався з використанням рентгено-флуоресцентного спектрометра «ElvaX Light SDD» (Україна, Київ). Спектрометр дозволяє визначати вміст елементів в інтервалі від Na ( $Z = 11$ ) до U ( $Z = 92$ ), оскільки має берилієве вікно товщиною 140 мкм. Джерелом первинного випромінювання у приладі є рентгенівська трубка з родієвим анодом, його охолодження здійснюється з використанням елементів Пельтьє. Роздільна здатність рентгенівського детектора складає 165 еВ при 5,9 кеВ (лінія Mn  $K_{\alpha}$ ). Обробка отриманих енергетичних спектрів проводилася в програмному комплексі підтримки експерименту ElvaX. Елементний аналіз композитів на основі ZnS та альгінату проводили за стандартною методикою [21].

Структурні дослідження отриманих плівок були виконані на автоматизованому рентгенодифрактометрі ДРОН 4-07 у Ni-фільтрованому  $K_{\alpha}$  випромінюванні мідного анода. Знімання проводилось у діапазоні кутів  $2\theta$  від 10° до 60°, де  $2\theta$  – брегівський кут. При дослідженнях використовувалося фокусування рентгенівського випромінювання за Бреггом-Брентано [22]. Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплосинних відстаней і відносної інтенсивності від досліджених зразків та еталона за даними JCPDS [23].

Текстура плівок оцінювалася за методом Харріса, який є особливо зручним при дослідженні плоских зразків з віссю текстури, що орієнтована по нормалі до їх поверхні [22, 24]. Полосна густина при цьому розраховувалася за формулою:  $P_i = (I_i/I_{0i})/(1/N)$

$\sum_{i=1}^N I_i/I_{0i}$ , де  $I_i$ ,  $I_{0i}$  – інтегральні інтенсивності  $i$ -го дифракційного піку для плівкового зразка та еталону;  $N$  – кількість ліній, присутніх на рентгенограмі.

Після цього будувалися залежності  $P_i - (hkl)_i$  та  $P_i - \varphi$ , де  $\varphi$  – кут між віссю текстури та перпендикуляром до різних кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифрактограмах,  $(hkl)$  – індекси Міллера. Цей кут розраховувався для кубічної ґратки з використанням виразів, наведених у [24]. Вісь текстури має ті індекси, яким відповідає найбільше значення  $P_i$ . У цьому випадку орієнтаційний фактор для відповідного напрямку може бути розрахований із виразу  $f = \sqrt{\sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2} / N$ .

Розрахунок сталої ґратки проводився за положенням  $K_{\alpha 1}$  складової усіх найбільш інтенсивних ліній, що були присутні на дифрактограмах від матеріалу з використанням наступних співвідношень справедливих для кубічної фази [24]:

$$\alpha = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)},$$

де  $\lambda$  – довжина рентгенівського випромінювання;  $h$ ,  $k$ ,  $l$  – індекси Міллера.

В подальшому для отримання прецизійних значень сталої ґратки сполуки використовувався екстра-

поляційний метод Нельсона-Рілі. При цьому будувалися залежності  $\alpha(c) - 1/2 \cos^2 \theta (1/\sin(\theta) + 1/\theta)$ . Лінійна апроксимація отриманих точок проводилася з використанням методу найменших квадратів.

Для визначення середнього розміру областей когерентного розсіювання (ОКР)  $L$  у плівках використовувалося співвідношення Шеррера [22, 24]:  $L = K\lambda/\beta \cos \theta$ , де  $K$  – коефіцієнт, який залежить від форми зерна ( $K = 0,94$ );  $\beta$  – фізичне розширення дифракційних ліній.

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

#### 3.1 Морфологічні властивості полімерних нанокompозитів ZnS з альгінатом

Електронно-мікроскопічні знімки поверхні композиту ZnS з альгінатом, отриманого при різних тривалостях осадження, представлені на рис. 1.

Як видно з рисунку, ріст конденсату відбувається шляхом формування наноточок сульфиду цинку з подальшим зарощуванням проміжків між зернами частинками альгінату. Збільшення часу осадження до 120 хв. приводить до формування суцільної плівки та подальшого нарощування на ній наступного шару композиту. Особливості росту плівок чистого ZnS, отриманого вакуумними та хімічними методами досліджені нами у роботах [25-27].

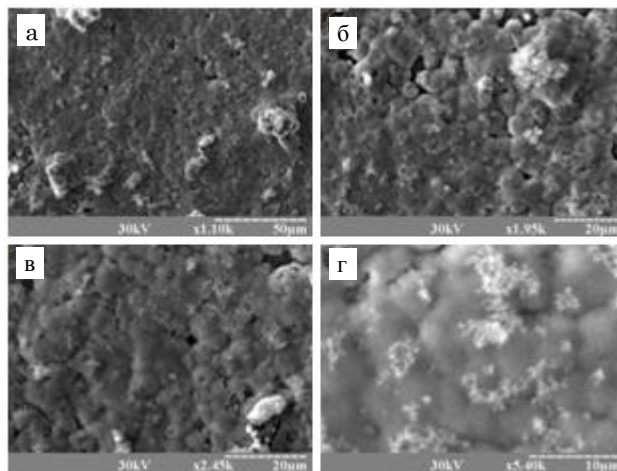


Рис. 1 – Зображення поверхні плівок ZnS з альгінатом при тривалості процесу осадження  $\tau = 60$  хв (а, б) та 120 хв (в, г)

Типові характеристичні спектри від плівкових зразків наведені на рис. 2. Встановлено, що у зразках час осадження яких складав 75 хвилин, тільки частина об'єму матеріалу дає внесок в спостережувану інтенсивність флуоресценції. Для більш тонких зразків ( $\tau = 30$  хвилин) інтенсивність флуоресценції падала зі зменшенням товщини зразка. Результати рентгено-флуоресцентного аналізу свідчать про присутність в досліджуваному композиті частинок сульфиду цинку. На отриманих спектрах крім ліній які відповідали цинку та сірці були також присутні піки флуоресценції від елементів, які належать альгінату натрію або скла (Na, K, Mg, Al, Si тощо) [28].

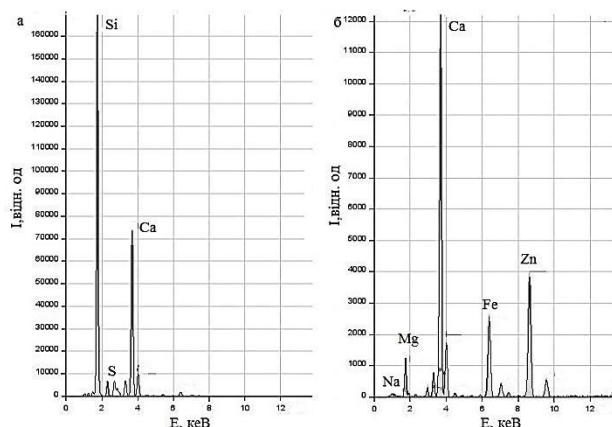


Рис 2 – Характеристичні рентгенівські спектри, в області легких(а) та важких(б) елементів, від полімерних наноконкомпозитів ZnS + Alg при тривалості процесу осадження 30 хвилин

На жаль, розділити внесок у загальні спектри від біополімера і скла було неможливо. На спектрограмах також спостерігалися лінії від рутенію (Ru), родію (Rh) які є фоновим спектром приладу.

### 3.2 Структурні характеристики плівок

Дифрактограми від плівок сульфиду цинку та полімерних наноконкомпозитів ZnS з альгінатом, отриманих при різній тривалості осадження, наведені на рисунку 3 а, б. Як правило, на дифрактограмах реєструвалися відбивання від кристалографічних площин (111), (220), (311) кубічної фази (сфалерит) на кутах дифракції  $29,36^\circ - 29,56^\circ$ ,  $48,32^\circ - 48,62^\circ$ ,  $57,12^\circ - 57,22^\circ$  [23]. У плівках сульфиду цинку з альгінатом ці піки були зміщені відносно положення, характерного для шарів ZnS без альгінату, що, на нашу думку, є наслідком присутності альгінату у конденсатах та свідчить про наявність напружень у плівках і зміну періоду ґратки матеріалу. Домінуючим за інтенсивністю на дифрактограмах було відбивання від площини (111), що говорить про присутність в плівках текстури росту [111].

Крім того на ряді дифрактограм як від плівок ZnS, так і від полімерних наноконкомпозитів ZnS з альгінатом були присутні піки на кутах  $12,23^\circ$ ,  $21,18^\circ$ ,  $24,99^\circ$ ,  $39,31^\circ$ ,  $43,04^\circ$  та  $47,04^\circ$ , що були ідентифіковані нами як відбивання від площини (001), (110), (002), ( $-301$ ), (122), ( $-411$ ) гексагональної фази сполуки  $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$  [39-690] [23]. Це може бути спричинене взаємодією вхідних прекурсорів між собою та вбудовуванням продуктів залишкового осаду у плівки під час їх синтезу. Як показав аналіз літературних джерел, подальше відпалювання конденсатів приводить до розкладання даної сполуки [29].

В результаті розрахунку полюсної густини та орієнтаційного фактору чистих плівок ZnS та шарів ZnS з альгінатом було підтверджено існування аксіальної текстури [111] (рис. 4). Така текстура росту є типовою при отриманні плівок ZnS шляхом вакуумного та хімічного осадження. Наприклад, подібна текстура росту спостерігалася в роботах [27, 30].

Залежність орієнтаційного фактору від тривалості осадження представлена на вставці рис. 4. Як видно

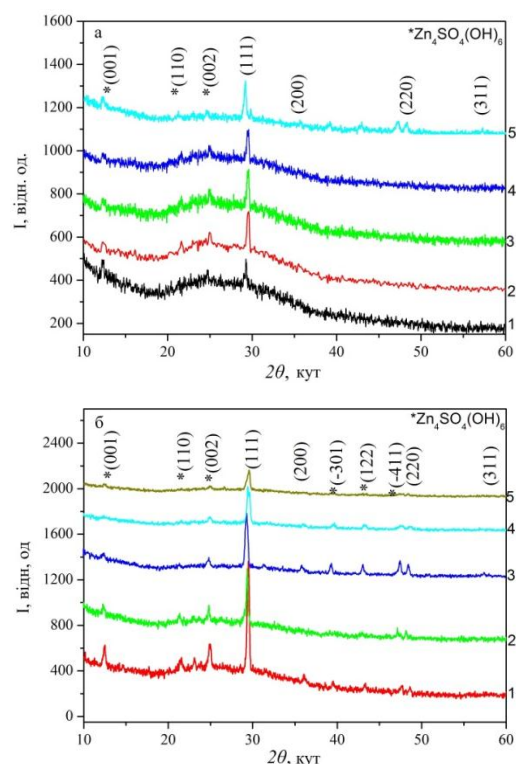


Рис. 3 – Дифрактограми від плівок чистого ZnS(а) та полімерних наноконкомпозитів ZnS з альгінатом (б), осаджених при різній тривалості нанесення  $\tau$ , хв: 2 – 30, 3 – 45, 4 – 60, 5 – 90, 6 – 120

з рисунку, досконалість текстури чистих плівок ZnS покращується ( $f = 1,45-1,79$ ) при збільшенні часу осадження, і відповідно товщини конденсатів. Разом з цим, досконалість текстури росту полімерних наноконкомпозитів ZnS з альгінатом дещо погіршується ( $f = 2,05-1,71$ ) у міру збільшення часу осадження і відповідно товщини плівок. Це пояснюється особливостями росту конденсатів в присутності альгінату.

Крім того, встановлено, що чисті плівки сульфиду цинку мають менш досконалу текстуру росту у порівнянні з плівками ZnS з альгінатом на початкових стадіях росту, що підтверджується розрахованими значеннями орієнтаційного фактору для двох випадків (див. вставки на рис 4 а, б). Це з нашої точки зору, пояснюється тим, що чисті плівки сульфиду цинку при тих же режимах отримання були тоншими та менш однорідними за площею у порівнянні з конденсатами ZnS з альгінатом. Слід також відмітити, що додавання альгінату покращувало адгезію плівок до поверхні скляної підкладки. Такі особливості, можливо, пов'язані з тим, що молекули альгінату капсулюють частинки сульфиду цинку, змінюючи стан їх поверхні.

Результати визначення параметрів ґратки синтезованих конденсатів ZnS та полімерних наноконкомпозитів ZnS з альгінатом в залежності від тривалості осадження плівок представлені на рис. 5 та у таблиці 1. Пунктирною лінією на рисунку відмічені значення сталої ґратки матеріалу наведені у довіднику для монокристалів сульфиду цинку [23].

Розрахунки показали, що значення сталих ґратки конденсатів чистого ZnS змінювалися в інтервалі



Таблиця 1 – Структурні та субструктурні характеристики отриманих конденсатів

ZnS					ZnS+Alginate			
$\tau$ , хв.	$a$ , нм	$V \cdot 10^{27}$ , нм <sup>3</sup>	$L_{(111)}$ , нм	$L_{(220)}$ , нм	$a$ , нм	$V \cdot 10^{27}$ , нм <sup>3</sup>	$L_{(111)}$ , нм	$L_{(220)}$ , нм
30	0,54419	0,1612	21,5	56,3	0,53490	0,1530	28,7	30,0
45	0,53602	0,1540	20,6	23,8	0,55252	0,1687	37,7	40,8
60	0,53266	0,1511	17,2	49,4	0,54261	0,1598	24,5	25,8
90	0,53845	0,1561	28,9	26,2	0,56261	0,1781	20,9	12,5
120	0,53758	0,1554	13,8	75,0	0,54281	0,1599	20,3	29,3
[23]	0,54060	0,1574	—	—	—	—	—	—

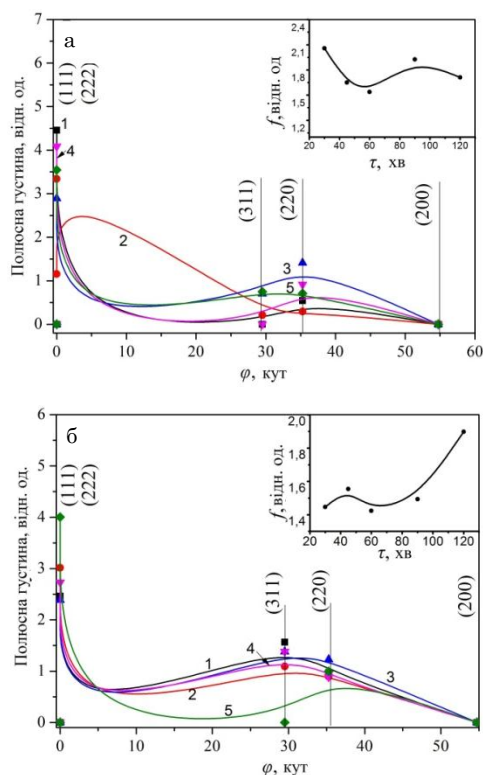


Рис. 4 – Залежність полюсної густини  $P$  від кута  $\phi$  між віссю текстури та нормаллю до відбиваючої площини для плівок ZnS (а) та полімерних наноконкомпозитів ZnS з альгінатом (б), отриманих при  $\tau$ , хв.: 30 (1), 45 (2), 60 (3), 90 (4), 120 (5). На вставці залежність орієнтаційного фактору  $f$  від часу синтезу шарів

$a = 0,53266$ - $0,54419$  нм. Ці значення незначно відрізнялись від довідникових ( $a = 0,5406$  нм) при малій тривалості осадження ( $\tau = 30$ - $60$  хв.) та наближались до довідникових ( $a = 0,54419$  нм) при збільшенні часу проходження хімічної реакції ( $\tau = 120$  хв.).

Як видно з рисунка 5, період ґратки шарів ZnS у складі полімерного наноконкомпозиту з альгінатом значно відрізняється від довідникових даних для масивного матеріалу змінюючись у діапазоні  $a = 0,53490$ - $0,56261$  нм складним чином. Очевидно, що такий ефект обумовлений присутністю макромолекул альгінату у конденсаті. У міру збільшення часу осадження, значення сталої ґратки матеріалу ( $a = 0,56261$  нм) починають суттєво перевищувати довідникові.

За результатами вимірювання сталих кристалічної ґратки двокомпонентної сполуки був проведений розрахунок об'єму кубічної комірки ZnS в отриманих

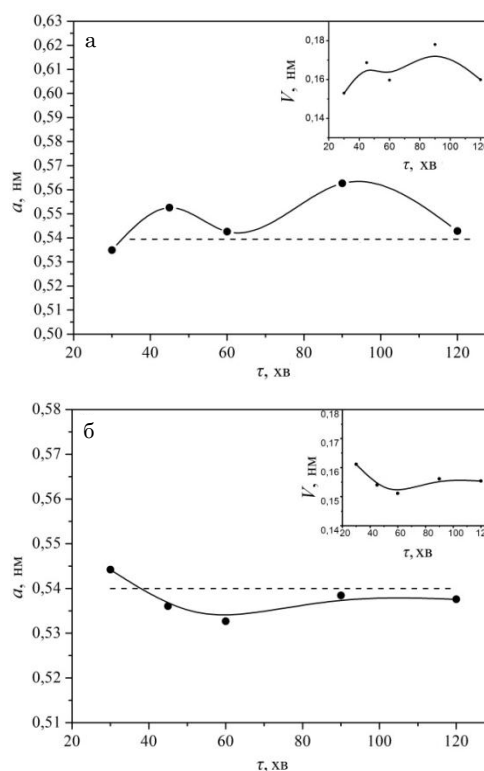


Рис. 5 – Залежність сталої ґратки  $a$  плівок ZnS (а) та полімерних наноконкомпозитів ZnS з альгінатом (б) від часу їх синтезу. Пунктирною лінією відмічені довідникові значення сталої для нелегованого матеріалу

плівок (рис. 5). Розрахунки свідчать, що у плівках ZnS значення об'єму кристалічної ґратки зменшуються по мірі проходження хімічної реакції ( $V = 0,161 \cdot 10^{-27}$  м<sup>3</sup>- $0,155 \cdot 10^{-27}$  м<sup>3</sup>). Встановлено, що в полімерних наноконкомпозитах ZnS з альгінатом підвищення часу осадження шарів від  $\tau = 30$  хв. до  $\tau = 90$  хв. приводить до збільшення об'єму кристалічної ґратки матеріалу від  $V = 0,150 \cdot 10^{-27}$  м<sup>3</sup> до  $V = 0,178 \cdot 10^{-27}$  м<sup>3</sup>, а подальше збільшення тривалості проходження хімічної реакції приводить до деякого зменшення цього об'єму до  $V = 0,160 \cdot 10^{-27}$  м<sup>3</sup> та, відповідно наближення отриманих значень до довідникових ( $V = 0,157 \cdot 10^{-27}$  м<sup>3</sup>).

### 3.3 Субструктурні властивості конденсатів

Результати розрахунків розмірів ОКР у напрямках перпендикулярних до кристалографічних площин (111) та (220) наведені у таблиці 1. Як видно з таблиці, середні розміри ОКР плівок чистого ZnS у напрямі [111] слабо змінюються в усьому діапазоні дослідженого часу осадження ( $L_{(111)} = 14$ - $29$  нм). Для ZnS в складі

полімерного наноконкомпозиту з альгінатом встановлено, що розміри ОКР лежать в інтервалі  $L_{(111)} = 21\text{-}38$  нм. Як видно з таблиці, збільшення часу осадження плівок спочатку приводить до значного збільшення розмірів ОКР з  $L_{(111)} = 28,7$  нм до  $L_{(111)} = 37,7$  нм, однак при подальшому осадженні конденсатів (120 хв.) відбувається їх зменшення до 20,3 нм. Максимальне значення розміру ОКР спостерігається у шарах отриманих при тривалості осадження  $\tau = 45$  хв. ( $L_{(111)} = 37,7$  нм). В середньому розмір ОКР напрямі [111] в ZnS в складі полімерного наноконкомпозиту з альгінатом був більший ніж у чистому ZnS. Авторами роботи [31] для конденсатів, отриманих методом магнетронного розпилення за допомогою формули Шеррера були отримані подібні значення розмірів ОКР  $L_{(111)} = 22\text{-}53$  нм. Вплив часу осадження на розміри ОКР у напрямі [220] у плівках чистого ZnS та сполуки у складі полімерного наноконкомпозиту можна відслідкувати у таблиці 1.

Попередні дослідження бактерицидної активності зразків сульфиду цинку з альгінатом щодо тестованих штамів мікроорганізмів (*Peptostreptococcus anaerobius*, *Streptococcus pyogenes*, *Bacteroides fragilis*) свідчать про їх антимікробну дію проти всіх грампозитивних і грамотри negaтивних тест-культур.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Проведений порівняльний аналіз структурних та субструктурних характеристик плівок чистого сульфиду цинку та біополімеру на основі композиту ZnS з альгінатом, отриманих шляхом хімічного осадження з водного розчину нітрату цинку, тіамочевини та альгінату натрію при температурі 90 °C та різному часі синтезу.

2. Встановлено, що ріст конденсату відбувається шляхом формування наноточок сульфиду цинку з подальшим забудовуванням проміжків між зернами частинками альгінату. Збільшення часу осадження до 120 хв. приводить до формування суцільної плівки та подальшого нарощування на ній наступного шару композиту.

3. В результаті розрахунку полюсної густини та орієнтаційного фактору було підтверджено існування аксіальної текстури [111] у чистих плівках ZnS та плівках ZnS з альгінатом. Встановлено, що досконалість текстури плівок ZnS при збільшенні часу осадження покращується ( $f = 1,45\text{-}1,79$ ) в той час як досконалість текстури росту полімерних наноконкомпозитів ZnS з альгінатом при цьому погіршується ( $f = 2,05\text{-}1,71$ ). На початкових стадіях росту чисті плівки сульфиду цинку мають менш досконалий текстурі росту у порівнянні з плівками ZnS з альгінатом.

4. Показано, що значення сталих ґратки конденсатів чистого ZnS змінювалися в інтервалі  $a = 0,53266\text{-}0,54419$  нм. Ці значення незначно відрізнялись від довідникових ( $a = 0,5406$  нм) при малій тривалості осадження ( $\tau = 30\text{-}60$  хв.) та наближались до довідникових ( $a = 0,54419$  нм) при збільшенні часу проходження хімічної реакції ( $\tau = 120$  хв.). Період ґратки шарів ZnS у складі полімерного наноконкомпозиту з альгінатом значно відрізняється від довідникових даних для масивного матеріалу змінюючись в залежності від часу синтезу у діапазоні  $a = 0,53490\text{-}0,56261$  нм складним чином.

5. Встановлено, що середні розміри ОКР для плівок чистого ZnS у напрямі [111] слабо змінюються в усьому діапазоні дослідженого часу осадження плівок ( $L_{(111)} = 14\text{-}29$  нм). Для ZnS в складі полімерного наноконкомпозиту з альгінатом розміри ОКР лежать в інтервалі  $L_{(111)} = 21\text{-}38$  нм. В середньому розмір ОКР напрямі [111] в ZnS в складі полімерного наноконкомпозиту з альгінатом був більший ніж у чистому сульфіді цинку.

#### ПОДЯКА

Висловлюємо подяку к.х.н. Суходуб Л.Б. за допомогу в проведенні синтезу композитних зразків. Мартинюк О.О. за проведення рентгено-фазового аналізу.

Робота була виконана при підтримці МОН України (грант №01130000131).

### Структурные свойства полимерного наноконкомпозита сульфида цинка с альгинатом

А.М. Мешков, Т.О. Бересток, Л.Ф. Суходуб, А.С. Опанасюк

Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

Методами растровой электронной микроскопии, дифрактометрии и рентгено-флуоресцентной спектроскопии проведено сравнение структурных и субструктурных характеристик пленок чистого сульфида цинка и биополімера на основе композита ZnS с альгинатом. Пленки и наноструктуры сульфида цинка были получены путем химического осаждения из водного раствора нитрата цинка, тиамочевини и альгината натрия при температуре 90 °C и времени синтеза 30-120 мин.

Установлено, что рост конденсата происходит путем формирования наноточек сульфида цинка с последующим заростанием промежутков между нанозернами частицами альгината. В результате расчета полюсной плотности и ориентационного фактора было подтверждено существование аксиальной текстуры [111] как в чистых пленках ZnS так и наноконкомпозитах. Показано, что значения постоянной решетки конденсатов чистого ZnS изменялись в интервале  $a = 0,53266\text{-}0,54419$  нм, в то время как период решетки слоев ZnS в составе полимерного наноконкомпозита с альгинатом лежал в диапазоне  $a = 0,53490\text{-}0,56261$  нм и сложным образом зависел от времени синтеза слоев.

Установлено, что средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) пленок чистого ZnS в кристаллографическом направлении [111] слабо менялся во всем диапазоне исследованного времени осаджения ( $L_{(111)} = 14\text{-}29$  нм). Для ZnS в составе полимерного наноконкомпозита размер ОКР лежал в интервале  $L_{(111)} = 21\text{-}38$  нм, то есть в среднем он был большим чем в чистом ZnS.

**Ключевые слова:** Пленки, Наноконкомпозит, ZnS, Альгинат, Дифрактометрия, Структура, Субструктура, Период решетки, Размер областей когерентного рассеяния.

## Structural Properties of Zinc Sulfide Polymer Nanocomposite with Alginate

A.M. Mieshkov, T.O. Berestok, L.F. Sukhodub, A.S. Opanasyuk

Sumy State University, 2, Rimsky-Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine

The comparison of structural and substructural characteristics of pure zinc sulfide and biopolymer based on ZnS composite with alginate was held by scanning electron microscopy, diffraction and X-ray fluorescence spectrometry. Films and nanostructures of zinc sulfide were obtained by chemical bath deposition from an aqueous solution of zinc nitrate, sodium alginate and tiaoourea at 90 °C and synthesis time of 30-120 min.

It is established that growth occurs through the formation of condensate nanodots of zinc sulfide followed by merging the gaps between nanograins by alginate particles. As a result of the calculation of pole density and factor orientation it is confirmed the existence of axial texture [111] both in pure ZnS films and nanocomposites. It is shown that the lattice constants of condensates of pure ZnS vary in the range of  $a = 0.53266-0.54419$  nm, while the lattice parameters of alginate consisting ZnS polymer nanocomposites are in the range of  $a = 0.53490-0.56261$  nm and the inextricably dependent on time of synthesis layers.

It is established that the average size of coherent scattering domains (CSD) of films of pure ZnS in the crystallographic direction [111] is weekly changed during the deposition time ( $L_{(111)} = 14-29$  nm). For ZnS composed of polymer nanocomposite CSD sizes vary in the range of  $L_{(111)} = 21-38$  nm that is larger than for pure ZnS.

**Keywords:** Film, Nanocomposite, ZnS, Alginate, X-ray, Structure, Substructure, Period lattices, Coherent scattering domain size.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. H. Mittal, E. Fosso-Kankeu, S. Mishra, A.K. Mishra, *Int. J. Biol. Macromol.* **62**, 370 (2012).
2. S. Ghorai, A. Sinhamahapatra, A. Sarkar, A.B. Panda, S. Pal, *Bioresour. Technol.* **119**, 181 (2012).
3. S.S. Banerjee, D.H. Chen, *J. Hazard. Mater.* **147**, 792 (2007).
4. Y.C. Chang, D.H. Chen, *J. Colloid Interface Sci.* **283**, 446 (2005).
5. R.A. Aziz, N. Asyikin, I. Sopyan, *J. Inst. Eng.* **70**, 34 (2009).
6. Y. Wang, H. Cheng, L. Zhang, Y. Hao, J. Ma, B. Xu, W. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **151**, 205 (2000).
7. Н.А. Смолянинов, *Практическое руководство по минералогии* (Недра: Москва: 1972) (N.A. Smol'yaninov, *Prakticheskoye rukovodstvo po mineralogii* (Nedra: Moskva: 1972)).
8. S. Suryajaya, A.V. Nabok, A.K. Hassan, A. Tsargorodskaya, *Jurnal Fisika dan Aplikasinya* **7(1)** 110107-1 (2011).
9. H. Kimetal, *IEEE Nanotechnol. Magazine* **6** No 1, 19 (2012).
10. W. Vogel, P.H. Borse, N. Deshmukh, S.K. Kulkarni, *Langmuir* **16**, 2032 (2000).
11. M. Labrenz, G.K. Druschel, T. Thomsen-Ebert, B. Gilbert, S.A. Welch, K.M. Kemner, *Science* **290**, 1744 (2000).
12. H.J. Lee, S.I. Lee, *Curr. Appl. Phys.* **7**, 193 (2007).
13. F. Long, W.M. Wang, Z. Cui, L.Z. Fan, Z. Zou, T. Jia, *Chem. Phys. Lett.* **462**, 84 (2008).
14. A.U. Ubale, D.K. Kulkarni, *Bull. Mater. Sci.* **28**, 43 (2005).
15. Q. Liua, M. Guobing, A. Jianping, *Appl. Surface Sci.* **254**, 5711 (2008).
16. T. Ben Nasr, N. Kamoun, C. Guasch, *Mater. Chem. Phys.* **96**, 84 (2006).
17. A.S. Opanasyuk, T.O. Berestok, P.M. Fochuk, A.E. Bolotnikov, R.B. James, *Proc. of SPIE* **8823**, 88230Q (2013).
18. T.O. Berestok, D.I. Kurbatov, A.S. Opanasyuk, N.M. Opanasyuk, V.M. Kuznetsov, *Proc. 22st Int. Crimean Conf.: Microwave and Telecommunication Technology*, 693 (CriMiCo 2012).
19. Zhulai Li, Peng Chen, Xiuzhi Xu, Xiao Ye, Jin Wang, *Mater. Sci. Eng. C* **29**, 2250 (2009).
20. T.O. Berestok, D.I. Kurbatov, N.M. Opanasyuk, et al., *J. Nano- Electron. Phys.* **5** No 1, 01009 (2013).
21. Н.Ф. Лосев, *Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа* (Химия: Москва: 1982) (N.F. Losev, *Osnovy rentgenospektral'nogo fluorestantsnogo analiza* (Khimiya: Moskva: 1982)).
22. B.E. Warren, *X-ray Diffraction* (Dover: New York: 1990).
23. *Selected powder diffraction data for education training (Search manual and data cards)*, Published by the International Centre for diffraction data, 432 (1997).
24. Ja.S. Umanskij, Ju.A. Skakov, A.N. Ivanov, L.N. Rastorgujev, *Crystallography, X-ray graph and electron microscopy* (Metallurgy: Moskow: 1982).
25. D.I. Kurbatov, A.S. Opanasyuk, H. Khlyap, *phys. status solidi a* **206** No 7, 1549 (2009).
26. D. Kurbatov, A. Opanasyuk, S. Duvanov, et al., *Solid State Sci.* **13**, 1068 (2011).
27. A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, V.V. Kosyaket, et al., *Crystallography Reports* **57** No 7, 927 (2012).
28. G.B. Harris, *Philosophical Magazine Series 7* **43**, 113 (1952).
29. R. Zhang, B. Wang, L. Wei, *Vacuum* **82**, 1208 (2008).
30. C.J. Panchal, A.S. Opanasyuk, V.V. Kosyak, M.S. Desai, I.Yu. Protsenko, *J. Nano- Electron. Phys.* **3** No 1, 274 (2011).
31. Dong Hyun Hwang, Jung Hoon Ahn, Kwun Nam Hui, Kwan San Hui, Young Guk Son, *Nanoscale Res. Lett.* **7** No 1, 26 (2012).